

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.07.2004

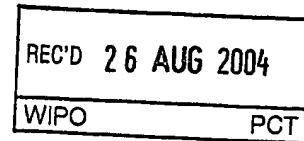
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月 5日
Date of Application:

出願番号 特願2003-286948
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-286948]

出願人 東洋インキ製造株式会社
Applicant(s):

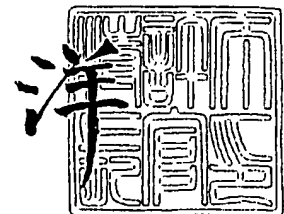


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.07.2004

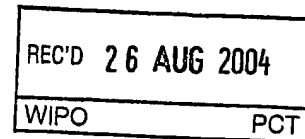
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月 5日
Date of Application:

出願番号 特願2003-286948
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-286948]

出願人 東洋インキ製造株式会社
Applicant(s):

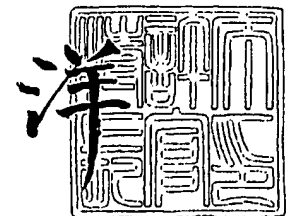


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00285
【提出日】 平成15年 8月 5日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H05B
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
 【氏名】 成廣 治憲
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
 【氏名】 玉野 美智子
【特許出願人】
 【識別番号】 000222118
 【氏名又は名称】 東洋インキ製造株式会社
 【代表者】 佐久間 国雄
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 015059
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

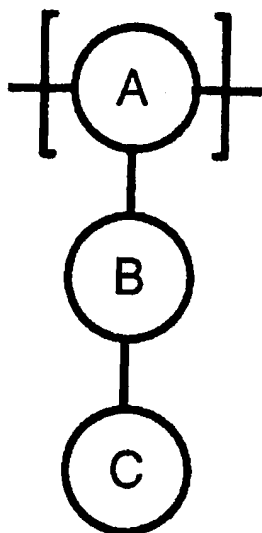
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 [1] で表されるユニット、およびアミノ基を有するユニットの共重合体を
含んでなる有機電界発光素子用材料。

一般式 [1]

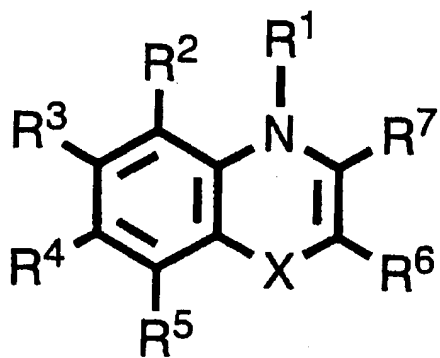
【化 1】



[式中 A は非共役の 3 価の有機残基を表し、
B は置換もしくは未置換のアリーレン基および置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基
からなる群より二つ以上選ばれてなる 2 価の有機残基を表し、
C は下記一般式 [2] で表される一価の有機残基を表す。]

一般式 [2]

【化 2】



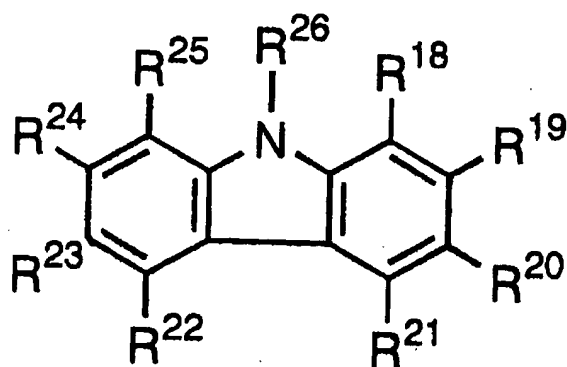
[式中 $R^1 \sim R^7$ は結合部位、水素原子もしくは置換基を表し、
X は直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^8-$ (R^8 はアルキル基またはアリー
ル基を表す。)、 $-S(=O)_2-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ を示し、
 $R^1 \sim R^7$ は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基
を有しても良い。]

【請求項 2】

一般式 [2] が、下記一般式 [3] で表される一価の有機残基である請求項 1 記載の有
機電界発光素子用材料。

一般式 [3]

【化 3】



[式中R¹⁸~R²⁶は結合部位、水素原子もしくは置換基を表す。]

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子用材料と、三重項励起子からの発光が可能な発光材料とを含む有機発光素子用材料。

【請求項 4】

一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機電界発光素子において、少なくとも一層が、請求項 1 ~ 3 いずれか記載の有機電界発光素子用材料を含む有機電界発光素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】有機電界発光素子用材料およびそれを用いた有機電界発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の有機電界発光素子用材料およびそれを用いた高発光効率の有機電界発光 (EL) 素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機物質を使用した電界発光素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機電界発光素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】

従来の有機電界発光素子は、無機 EL 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。

近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機電界発光素子が報告され、関心を集めている (非特許文献1参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は数1000cd/m²に達している。しかしながら、有機化合物の蒸着操作を伴う有機電界発光素子作成は、生産性に問題があり、製造工程の簡略化、大面積化の観点から、塗布方式の素子作成が望ましい。

【0004】

生産性に有利な塗布方式の有機電界発光素子作成で使用される有機電界発光素子の発光材料としては、ポリフェニレンビニレン系ポリマーが知られているが、(非特許文献2および3参照)、発光部をポリマー主鎖に持つため、発光材料の濃度制御が難しく、色調、発光強度の微妙な制御が難しい等の問題があった。同じく、塗布方式を用いる有機電界発光素子として、色素分散系ポリマーがある。例えばポリビニルカルバゾール中に、低分子量色素等を分散する素子 (特許文献1参照) であり、これらは電子輸送性、電子注入性、正孔輸送性、正孔注入性、発光性など種々の機能を有する材料を複数発光素子に混合して使用できる。

【0005】

従来のポリビニルカルバゾールはガラス転移点が高いため比較的高い耐久性を有するが駆動電圧が高く、ホール移動度、製膜性も十分ではないため、発光効率が低く、実用上問題がある。これらの問題点を改善するため様々なカルバゾール誘導体ポリマー、コポリマーが提案されてきた。例えばカルバゾール誘導体とジアミン誘導体の共重合ポリマー (特許文献2および3参照)、カルバゾール誘導体とオキサジアゾール誘導体の共重合ポリマー (特許文献4~6参照)、その他特殊なカルバゾールユニットを有するポリマー (特許文献7および8参照) であるが、いずれも発光輝度、発光効率が低く、寿命も短い。

【0006】

ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体ポリマーを用いた色素分散型素子の駆動電圧は共役系のポリマー発光材料、たとえばポリフェニレンビニレン誘導体を用いた有機電界発光素子にくらべて高い。これは、ポリフェニレンビニレン誘導体のポリマー発光材料に比べて、色素分散型素子に用いられる非共役ポリマー材料のキャリアの移動度が低い為であると考えられる。表示デバイスにおいて小消費電力につながるため、駆動電圧は注目される特性の一つであり、色素分散型素子に用いられる非共役ポリマー材料においても改善が望まれている。

【0007】

【特許文献1】特開平4-212286号公報

【特許文献2】特開2002-124390号公報

【特許文献3】特開2002-37817号公報

【特許文献4】特開平11-60660号公報

【特許文献5】特開平11-307253号公報

【特許文献6】特開2000-159846号公報

【特許文献7】特開2002-105445号公報

【特許文献8】特開2002-302516号公報

【非特許文献1】アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年

【非特許文献2】アドバンスドマテリアルズ 2巻、4ページ 1992年

【非特許文献3】アドバンスドマテリアルズ 9巻、551ページ 1997年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

塗布方式を用いる有機電界発光素子として、色素分散系ポリマーがある。これら電子輸送性、電子注入性、正孔輸送性、正孔注入性、発光性など種々の機能を有する材料を複数発光素子に混合して使用できる。しかしながら駆動電圧が高く、発光効率も低いという問題点がある。

【0009】

本発明の目的は、駆動電圧が低く、発光効率が高い電界発光素子用材料およびそれを用いた電界発光素子の提供にある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の目的は一般式〔1〕で表されるユニット、およびアミノ基を有するユニットの共重合体を含んでなる材料およびそれを用いた発光素子によって達成された。

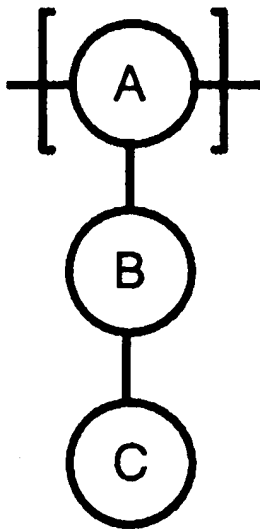
【0011】

すなわち本発明は一般式〔1〕で表されるユニット、およびアミノ基を有するユニットの共重合体を含んでなる有機電界発光素子用材料に関する。

一般式〔1〕

【0012】

〔化1〕



【0013】

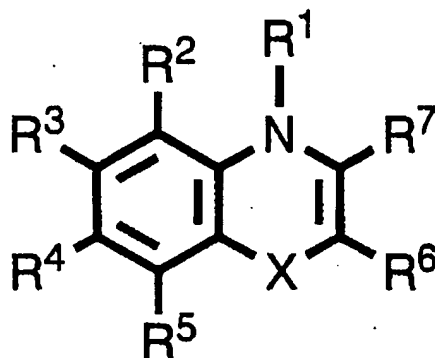
〔式中Aは非共役の3価の有機残基を表し、

Bは置換もしくは未置換のアリーレン基および置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基からなる群より二つ以上選ばれてなる2価の有機残基を表し、
Cは下記一般式〔2〕で表される一価の有機残基を表す。]

一般式〔2〕

【0014】

【化2】



【0015】

[式中R¹~R⁷は結合部位、水素原子もしくは置換基を表し、
Xは直接結合、-O-、-S-、-Se-、-NH-、-NR⁸- (R⁸はアルキル基またはアリール基を表す。)、-S(=O)₂-、-(CO)-、-COO-、-OCO-、-CH₂-を示し、
R¹~R⁷は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基を有しても良い。]

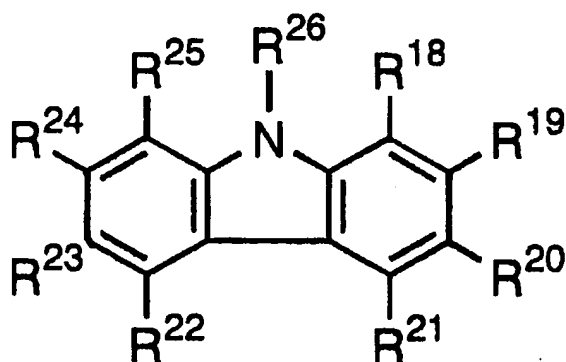
【0016】

また本発明は一般式〔2〕が、下記一般式〔3〕で表される一価の有機残基である上記有機電界発光素子用材料に関する。

一般式〔3〕

【0017】

【化3】



【0018】

[式中R¹⁸~R²⁶は結合部位、水素原子もしくは置換基を表す。]

【0019】

また、本発明はさらに三重項励起子からの発光が可能な発光材料を含む上記有機電界発光素子用材料に関する。

【0020】

また本発明は一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成

してなる有機電界発光素子において、少なくとも一層が、上記有機電界発光素子用材料を含む有機電界発光素子に関する。

【発明の効果】

【0021】

本発明により、駆動電圧が低く、発光効率が高い電界発光素子用材料およびそれを用いた電界発光素子を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明は、一般式 [1] で示される新規な高分子およびそれを用いた有機電界発光素子を用いることを特徴とする。

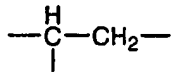
【0023】

一般式 [1] においてAはB、Cを側鎖に有する非共役主鎖骨格を形成することのできる任意の3価の有機残基を表す。例をE-1～E-12に示すがこれらに限定されるものではない。

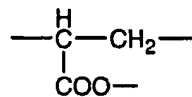
【0024】

【化4】

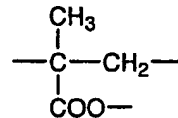
E-1



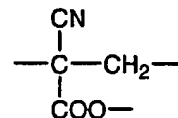
E-2



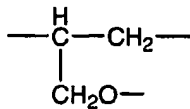
E-3



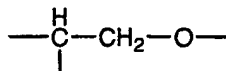
E-4



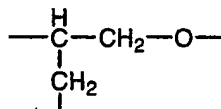
E-5



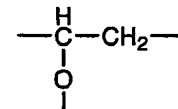
E-6



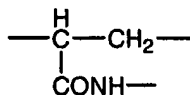
E-7



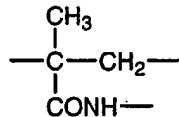
E-8



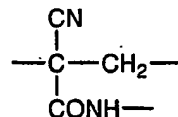
E-9



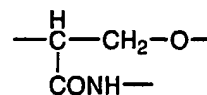
E-10



E-11



E-12



【0025】

ポリマーを形成する際の非共役主鎖骨格モノマーの重合様式はラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などのビニル重合、縮重合、開環重合、種々の重合反応によるポリマー形成を行うことができ、重合方法は特に限定しないが、本発明では特にビニル重合モノマーの重合によるポリマー形成反応が好ましい。

【0026】

また、一般式 [1] のB、Cからなる一価の有機残基は、あるいは、アミノ基を側鎖に有する場合のアミノ基を含む有機残基は、非共役主鎖骨格モノマーの段階で導入されていなくとも、非共役主鎖骨格が形成されたあと、導入・変性されてもよい。

【0027】

一般式 [1] で表されるユニット、およびアミノ基を有するユニットの共重合体において、アミノ基を有するユニットの、アミノ基は、共重合体の主鎖または側鎖に存在する。

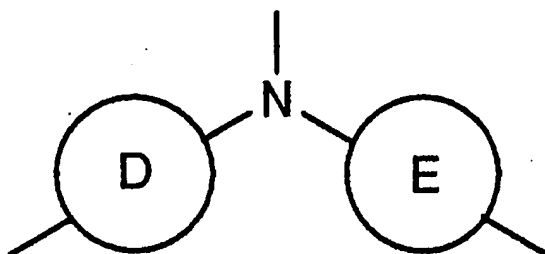
【0028】

好ましくは、下記一般式 [4] で表される構造を有するユニットである。

一般式 [4]

【0029】

【化4】



【0030】

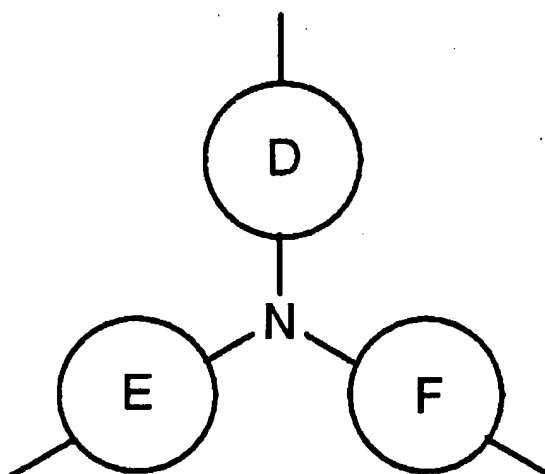
〔式中D、およびEは、それぞれ独立に置換もしくは未置換のアリーレン基、置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基、置換もしくは未置換のエテニル基からなる群より1つ以上選ばれてなる2価の有機残基を表す（ただし、エテニル基が選ばれる場合は、2つの、アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基の間になる場合である。）〕

また、好ましくは下記一般式〔5〕で表される構造を有するユニットである。

一般式〔5〕

【0031】

【化5】



【0032】

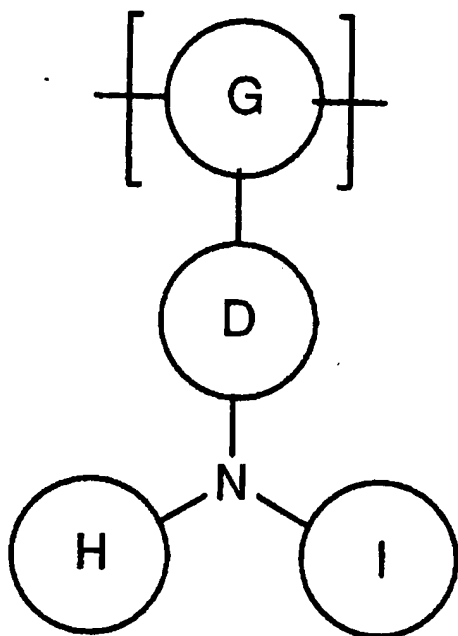
〔式中D、E、Fは、それぞれ独立に置換もしくは未置換のアリーレン基、置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基、置換もしくは未置換のエテニル基からなる群より1つ以上選ばれてなる2価の有機残基を表す（ただし、エテニル基が選ばれる場合は、2つの、アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基の間になる場合である。）〕

アミノ基を有するユニットはさらに好ましくは下記一般式〔6〕で表される。

一般式〔6〕

【0033】

【化6】



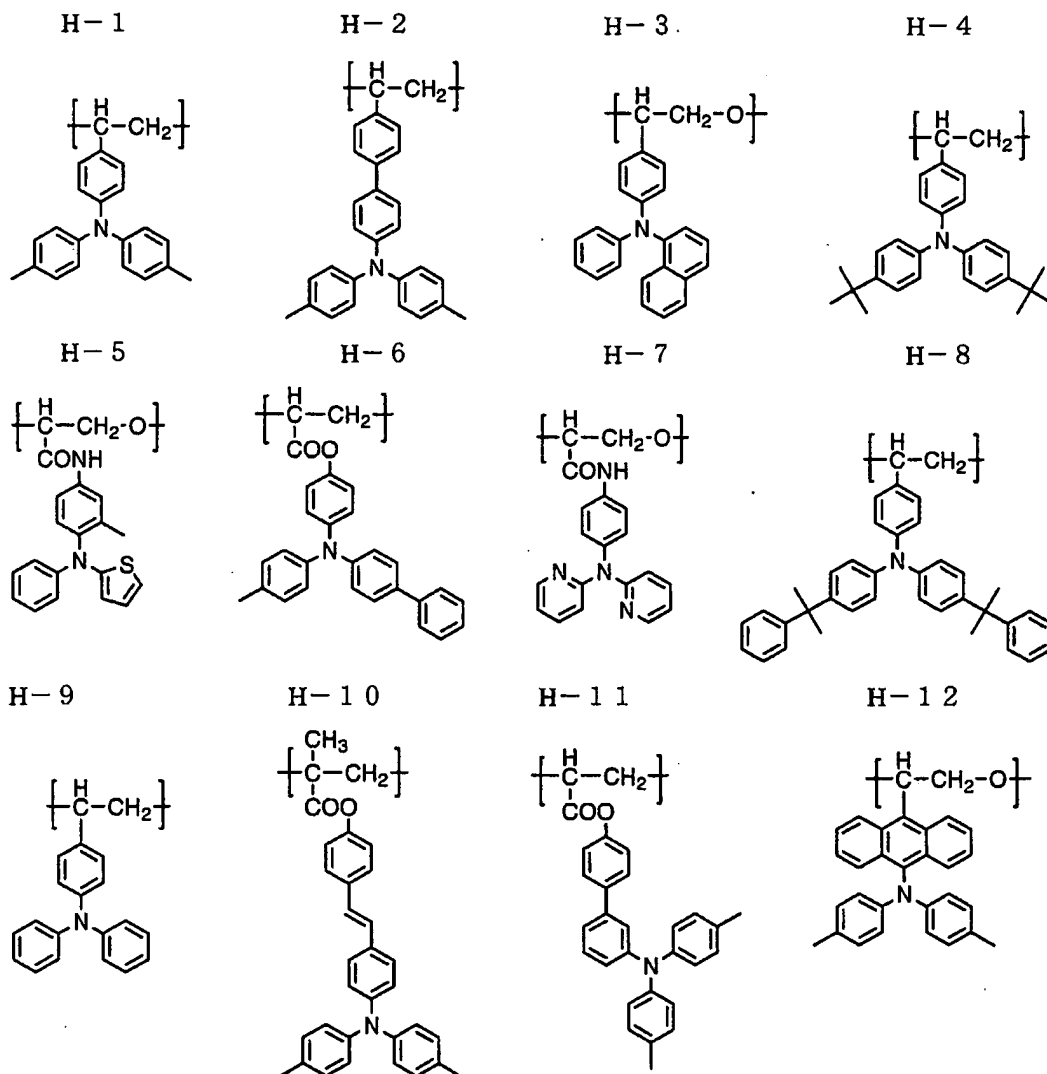
【0034】

〔式中Dは、置換もしくは未置換のアリーレン基、置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基、置換もしくは未置換のエテニル基からなる群より1つ以上選ばれてなる2価の有機残基を（ただし、エテニル基が選ばれる場合は、2つの、アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基の間になる場合である。）を表し、HおよびIは置換もしくは未置換のアリーレン基または置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基群より1つまたは2つ選ばれてなる1価の有機残基を表し、Gは非共役の3価の有機残基を表す。〕

さらに好ましくは以下の表1のH-1からH-12に示す構造が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0035】

【化7】



【0036】

一般式[1]～[3]におけるアリーレン基として好ましくは炭素数6～60の単環または縮合環のアリーレン基であり、より好ましくは炭素数6～40、更に好ましくは炭素数6～30のアリーレン基である。具体例としてはフェニレン、ピフェニレン、ナフタレンジル、アントラセンジル、フェナントロリンジル、ピレンジル、トリフェニレンジル、ベンゾフェナントロリンジル、ペリレンジル、ペンタフェニレンジル、ペンタセンジルなどが挙げられ、これらの基に置換基を有しても良い。

【0037】

一般式[1]～[3]におけるヘテロアリーレン基としては好ましくは炭素数4ないし60の単環または縮合環の芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくは窒素原子、酸素原子または硫黄原子の少なくとも一つを含有する炭素数4ないし60の単環または縮合環の芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくは炭素数4ないし30の5員または6員の芳香族ヘテロ環基である。芳香族ヘテロ環基の具体例としてはピロールジル、フランジル、チエニレン、ピリジンジル、ピリダジンジル、ピリミジンジル、ピラジンジル、キノリンジル、イソキノリンジル、シンノリンジル、キナゾリンジル、キノキサリンジル、フタラジンジル、プテリジンジル、アクリジンジル、フェナジンジル、フェナントロリンジルなどが挙げられ、これらの基に置換基を有しても良い。

【0038】

本発明における化合物の置換基とはハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。）、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、シアノ基、アミノ基、モノもしくはジ置換アミノ基、水酸基、メルカプト基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のヘテロアリール基を表し、また置換基は、隣接した置換基同士で置換もしくは未置換の環を形成しても良い。

【0039】

置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、ビフェニレニル基、トリフェニレニル基、テトラフェニレニル基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3, 5-ジシアノフェニル基、o-, m-およびp-トリル基、キシリル基、o-, m-およびp-クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アントラセニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、2-エチル-1-クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、6-クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等がある。

【0040】

置換もしくは未置換のヘテロアリール基としては、チオニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-メチルピリジル基、3-シアノピリジル基等がある。

【0041】

モノまたはジ置換アミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス（アセトオキシメチル）アミノ基、ビス（アセトオキシエチル）アミノ基、ビス（アセトオキシプロピル）アミノ基、ビス（アセトオキシブチル）アミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。

【0042】

置換もしくは未置換のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフロロメチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2, 4-シクロペンタジエン-1-イリデニル基などがある。

【0043】

置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基、トリフロロメトキシ基等がある。

【0044】

置換もしくは未置換のチオアルコキシ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基等がある。

【0045】

置換もしくは未置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、p-tert-ブチルフェニキシ基、3-フルオロフェニキシ基等がある。

【0046】

置換もしくは未置換のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基等がある。

【0047】

好ましい置換基としては、水素原子、炭素数が1～20のアルキル基、もしくはアルコキシ基である。また、隣接した置換基同士で5ないし7員環の酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が含まれてもよい脂肪族、炭素環式芳香族、複素環式芳香族、複素環を形成してもよく、これらの環の任意の位置にさらに置換基を有してもよい。

【0048】

なお、本発明の一般式[1]で表されるユニットをとアミノ基を有するユニットの共重合体は、ランダム、ブロック、またはグラフト共重合体であってもよく、それらの中間的な構造を有する高分子たとえばブロック性をもつランダム共重合体であってもよい。

【0049】

本発明の一般式[1]で表されるユニットをとアミノ基を有するユニットの共重合体はさらにスチレンおよびその誘導体、アクリル酸およびその誘導体、マレイン酸およびその誘導体、有機酸ビニルエステルなどと共重合体としてもよい。

本発明の有機電界発光素子用材料は耐熱性、薄膜状態の安定性を考えると重量平均分子量は特に限定しないが、たとえばゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法によるポリスチレン換算で1000～1000000、特に3000～500000であることが好ましい。

【0050】

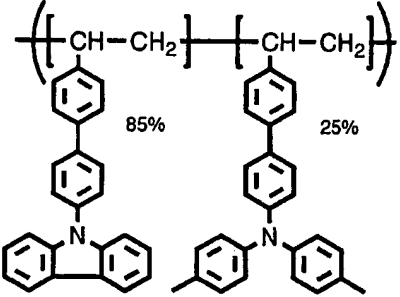
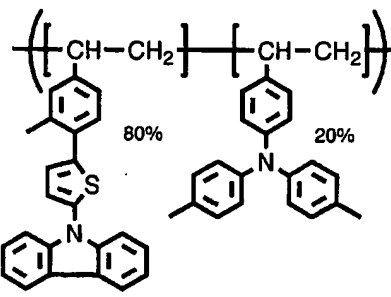
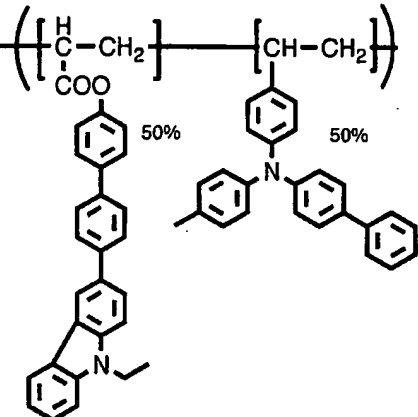
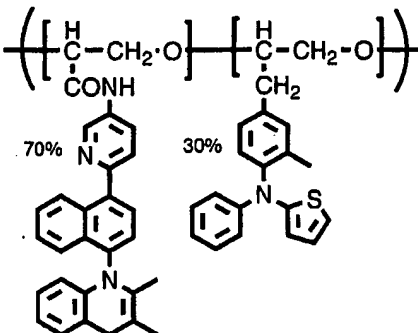
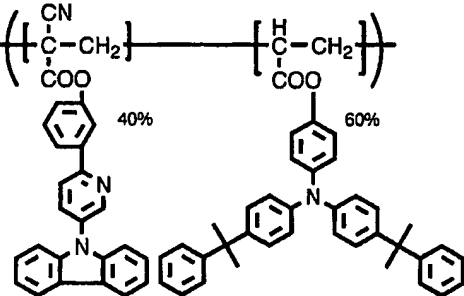
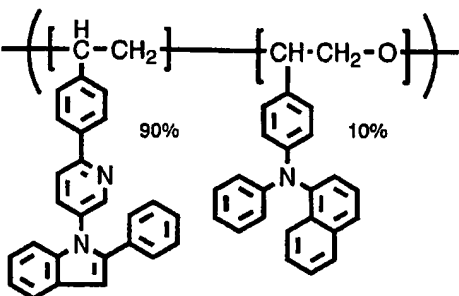
本発明の一般式[1]のBは、置換もしくは未置換のアリーレン基、または、置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基であるか、前記アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基が2つ以上結合したものである。前記アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基が置換基を有する場合、置換基同士が一体となって新たな環を形成することがあってもよい。

【0051】

ポリマーに用いられるユニットの構造例を表1に具体的に示すが、本発明のポリマーは以下の代表例に限定されるものではない。表1は、各ユニットモノマーの構造を示すのみで、その重合形態を示したものではない。また、表中の%は、モル%を表す。

【0052】

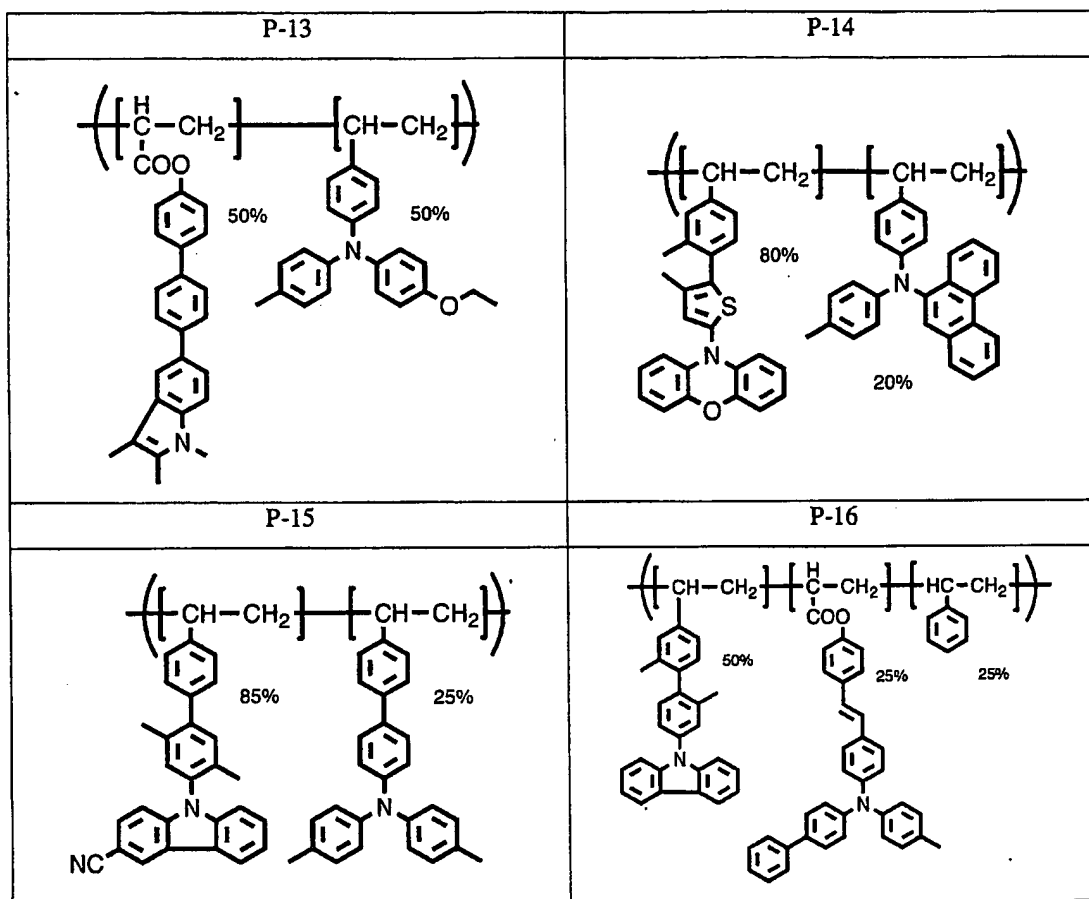
【表 1】

P-1	P-2
	
P-3	P-4
	
P-5	P-6
	

【0053】

<p>P-7</p>	<p>P-8</p>
<p>P-9</p>	<p>P-10</p>
<p>P-11</p>	<p>P-12</p>

【0054】



【0055】

本発明の有機発光素子用材料は、同一層中で他の発光材料、正孔もしくは電子輸送性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明のポリマーは発光性、正孔輸送性に優れているので、正孔輸送性発光材料としても有効に使用することができる。

【0056】

本発明の有機発光素子用材料は、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料及び電子注入材料のいずれとしても使用できる。本発明の有機発光素子用材料は単独で使用しても、他の有機材料や無機材料と併用して使用してもよい。併用する有機材料は低分子有機材料であっても高分子有機材料であってもよい。また、他の高分子有機材料と積層塗布して使用することも可能である。更には、低分子化合物と混合したり、積層したりして使用することも可能である。この場合、低分子化合物はポリマーバインダーと混合して塗布しても、真空蒸着、スパッタリング等の方法で積層してもよい。以下、本発明の有機発光素子材料の具体例を示すが、それらは本発明を限定するものではない。

【0057】

発光材料には一重項励起子から発光するもの、三重項励起子から発光するもの、並びにその両者から発光するものがあり、本発明の有機発光素子用材料においてはそれらのいずれの発光材料も使用可能である。本発明の有機発光素子用材料と共に発光層に使用できる発光材料またはドーバント材料としては、ポリアルキルフルオレン誘導体、およびポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフエン誘導体、その他発光性高分子を使用できる。また、この他に、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノ

キノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレンおよび色素レーザー用や増感用の蛍光色素等があるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機発光素子用材料と共に発光層に使用できる発光材料またはドーパント材料として特に三重項発光性の金属錯体が好ましい。三重項発光性の金属錯体としては三重項励起子からの発光が可能な発光材料としては、イリジウム錯体 Ir(ppy)_3 (Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium (III) with 2-Phenylpyridine) 等が知られている。 Ir(ppy)_3 を用いた緑色発光素子は8%の外部量子収率を達成しており、従来有機発光素子の限界といわれていた外部量子収率5%を凌駕した (Applied Physics Letters 75, 4(1999))。その他Ir錯体化合物、金属配位ポリフィリン化合物が本発明の有機発光素子用材料と共に使用可能であるがこれらに限定されるものではない。

【0058】

発光層には、必要があればさらに正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機電界発光素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーパント材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することが出来る。また、ドーパント材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入帯域、発光層、電子注入帯域は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入帯域の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入帯域の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0059】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入帯域または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、PEDOT、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラズロン、テトラヒドロイミダゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0060】

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入帯域への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0061】

本発明の有機発光素子用材料は、ガラス転移点や融点が高い為、電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性(耐熱性)が向上するので、有機電界発光素子材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。

【0062】

本発明の有機発光素子用材料の成膜方法としては、特に限定はなく、例えば粉末状態からの真空蒸着法、溶媒に溶解した後、塗布する方法（例えばインクジェット法、スプレー法、印刷法、スピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法など）などを用いることが出来るが、素子製造工程の簡略化、加工性、大面積化の観点から塗布方式が好ましい。塗布方式で成膜する場合に用いる溶媒としては、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、などの有機ハロゲン系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、またはこれらの混合溶媒であっても良い。高分子の構造、分子量によっても異なるが、通常溶媒の0.01から10重量%、好ましくは0.1から5重量%溶解した溶液を用いて成膜する。

【0063】

有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。多層型は、（陽極／正孔注入帯域／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入帯域／陰極）、（陽極／正孔注入帯域／発光層／電子注入帯域／陰極）の多層構成で積層した有機EL素子がある。

【0064】

有機EL素子の陽極に使用される導電性物質としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0065】

陰極に使用される導電性物質としては、4.0 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、バリウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0066】

本発明の有機発光素子用材料を用いた有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【実施例1】

【0067】

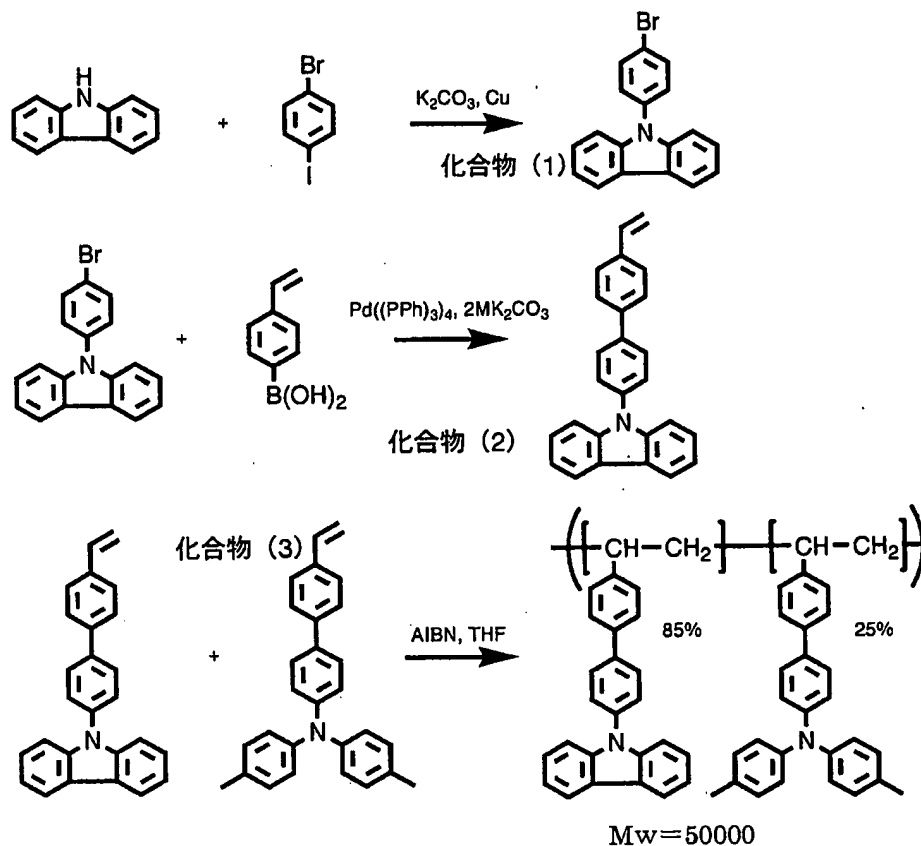
以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。説明中、部は重量部、%は重量%を表す。

製造例1

P-1の合成方法

【0068】

【化8】



【0069】

乾燥窒素気流下、p-ブロモヨードベンゼン (15.4g、54.4mmol)、カルバゾール (10.0g、59.8mmol)、Cu粉末0.3g、K₂CO₃ (7.9g、57.0mmol) と溶媒として1,3-dimethylimidazolinone 100ml加え、190℃にて18時間攪拌した。反応液を水700mlに注ぎ、析出物をろ過後、70℃で乾燥してクルード生成物を得た。のち、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて単離精製し、化合物 (1) を得た。収率55%。

【0070】

四つ口フラスコに冷却管をつけ、化合物 (1) (2.5g、7.8mmol)、4-ビニルフェニルボロニックアシッド (1.72g、11.6mmol) にTHF (30ml) を加えて攪拌した。ここに2M K₂CO₃ aq (30ml) を加えた。テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) (Pd(PPh₃)) (200mg、174μmol) およびTHF (10ml) を加え、80℃で24時間環留した。カラムクロマトグラフィーおよびメタノール再沈殿により精製し、化合物(2)を得た。収率は62%であった。

【0071】

シュレンク型フラスコに化合物(2)および化合物(3)をそれぞれ0.5g入れて真空脱気を数回繰り返した。ここにアゾビスイソブチロニトリル (0.02g)、THF (2.7ml) を加え、70℃で9時間攪拌した。反応液は粘度を帯びてきた。メタノール再沈殿により精製を行った。収率は90%であった。

【0072】

以下に本発明の有機発光素子用材料を用いた実施例を具体的に示すが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0073】

実施例 1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOT/PSS (ポリ(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン/ポリスチレンスルホン酸) をスピンコート法で40nmの膜厚に製膜し、表1記載のP-1およびIr(ppy)₃ (3%)および電子輸送材料 (化合物 (3)) (35%)

を 1.0 wt % の濃度でジクロロエタンに溶解分散させ、スピンコーティング法により 50 ~ 100 nm の膜厚の発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法により Ca を 20 nm、Al を 200 nm の膜厚で電極を形成させ、有機 EL 素子 1 を作製した。

【0074】

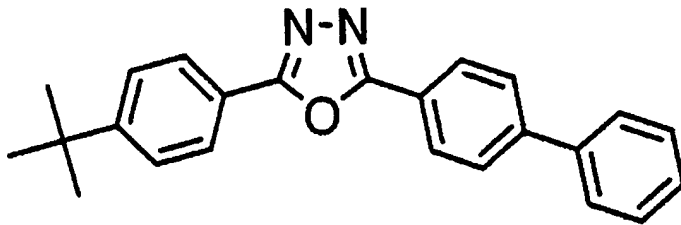
実施例 2

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、PEDOT をスピンコート法で 40 nm の膜厚に製膜し、表 1 記載の P-1 および Ir(ppy)₃ (3%) および電子輸送材料 (化合物 (4)) (3.5%) を 1.0 wt % の濃度でトルエンもしくはキシレンに溶解分散させ、スピンコーティング法により 50 ~ 100 nm の膜厚の発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法により Ca を 20 nm、Al を 200 nm の膜厚で電極を形成させ、有機 EL 素子 4 を作製した。

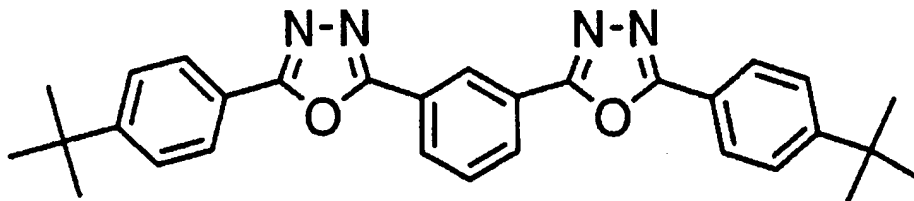
【0075】

【化 9】

化合物 (4)



化合物 (5)



【0076】

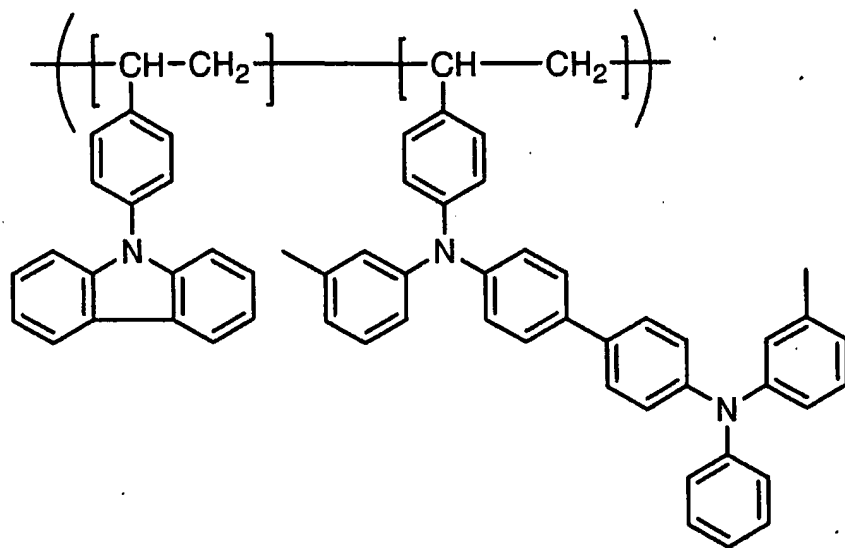
比較例 1 ~ 2

実施例 1 の P-1 の代わりに特開 2002-37817 号公報記載の下記化合物 (6)、および下記化合物 (7) を発光層に使用したものを素子 2、3 とした。また、実施例 2 の P-1 の代わりに化合物 (6)、および化合物 (7) を発光層に使用したものを素子 5、6 とした。

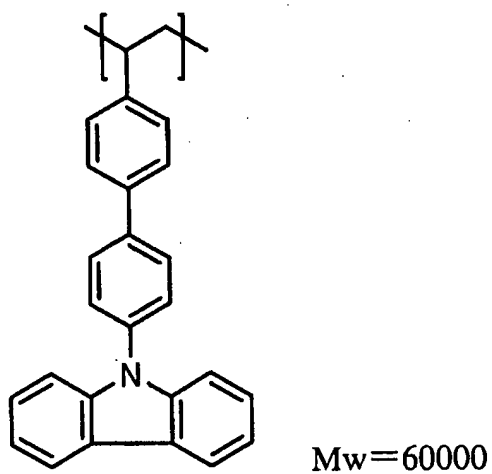
【0077】

【化10】

化合物 (6)



化合物 (7)



【0078】

実施例 1、2 および比較例 1、2 の EL 特性を表 2 に示す。

【0079】

【表 2】

表 2

	素子 No.	発光層材料	輝度 (8V)	効率 (lm/W)
実施例 1-1	素子 1	P-1	500	8.2
比較例 1-1	素子 2	化合物 (6)	300	4.0
比較例 1-2	素子 3	化合物 (7)	2.0	4.5
実施例 2-1	素子 4	P-1	650	12.6
比較例 2-1	素子 5	化合物 (6)	200	5.0
比較例 2-2	素子 6	化合物 (7)	1.0	6.0

【0080】

本発明の有機EL素子は低駆動電圧化、発光効率、発光輝度の向上を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

表2から明らかなように本発明の有機電界発光素子用材料を用いた電界発光素子（素子1、素子4）と共重合体でない材料である化合物（6）および化合物（7）をもちいた電界発光素子（素子2、素子3、素子5、素子6）を比較すると前者のほうが低駆動電圧、高効率発光であることが確認できる。

【産業上の利用可能性】

【0081】

従来に比べて低駆動電圧、高発光効率の有機EL素子を得ることができる。

【書類名】要約書

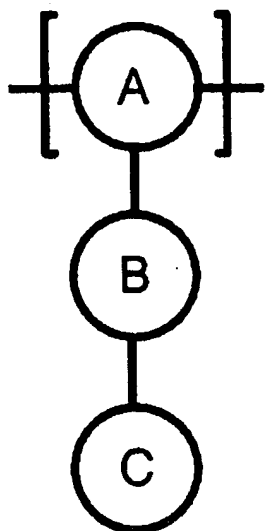
【要約】

【課題】本発明の目的は、低駆動電圧、高発光効率の電界発光素子用材料およびそれを用いた電界発光素子の提供にある。

【解決手段】下記一般式〔1〕で表されるユニットとアミノ基を有するユニットの共重合体を含んでなる有機電界発光素子用材料。

一般式〔1〕

【化1】



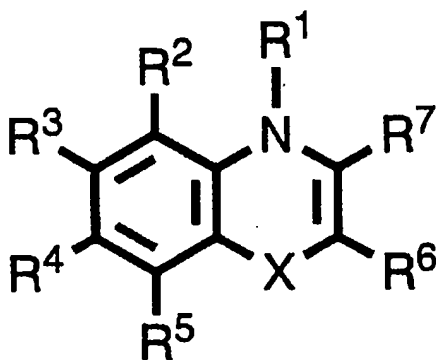
〔式中Aは非共役の3価の有機残基を表し、

Bは置換もしくは未置換のアリーレン基および置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基からなる群より二つ以上選ばれてなる2価の有機残基を表し、

Cは下記一般式〔2〕で表される1価の有機残基を表す。〕

一般式〔2〕

【化2】



〔式中R¹～R⁷は結合部位、水素原子もしくは置換基を表し、

Xは直接結合、-O-、-S-、-Se-、-NH-、-NR⁸- (R⁸はアルキル基またはアリール基を表す。)、-S(=O)₂-、-(CO)-、-COO-、-OCO-、-CH₂-を示し、

R¹～R⁷は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基を有しても良い。〕

特願 2003-286948

出願人履歴情報

識別番号

[000222118]

1. 変更年月日

1990年 8月 7日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都中央区京橋2丁目3番13号

氏名

東洋インキ製造株式会社